

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 198 04 980 A 1

21 Aktenzeichen: 198 04 980.3  
22 Anmeldetag: 7. 2. 98  
43 Offenlegungstag: 12. 8. 99

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 G 18/78**  
C 08 G 18/32  
C 08 G 18/42  
C 08 G 18/66  
C 09 K 15/30  
C 09 D 175/04  
C 09 D 5/46  
C 09 D 5/03  
C 08 L 75/04  
C 08 L 61/20  
C 08 L 77/00  
C 07 D 401/12

DE 198 04 980 A 1

// C08G 18/24

71 Anmelder:  
Hüls AG, 45772 Marl, DE

72 Erfinder:  
Gras, Rainer, Dr., 44879 Bochum, DE

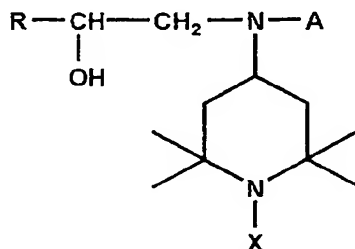
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

57 Hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebauten HALS-Stabilisatoren auf Basis von aliphatischen und (cyclo)aliphatischen Diisocyanat-Uretdionen und TAD-OI-Verbindungen der folgenden Formel:

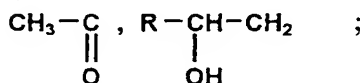
wobei die Polyisocyanate mindestens 2 terminale Hydroxylgruppen und einen Schmelzbereich zwischen 60 und 140°C aufweisen, die Molmassen zwischen 1000 und 15000 liegen, der Gesamt-NCO-Gehalt 5 bis 20 Gew.-% und der freie NCO-Gehalt  $\leq 1$  Gew.-% beträgt.



TAD-OI

A: H,  $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$  ;

R: H, Alkylrest mit 1-20 C-Atomen, Cycloalkylrest oder mit 1-3  $\text{CH}_3$ -Gruppen substituierter Cycloalkylrest;  
X: H,  $\text{CH}_3$ ,



DE 198 04 980 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator (Hindered Amine Light Stabilizer) und einer Funktionalität  $\geq 2$ , ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung in permanent UV-stabilisierten thermo- und duroplastischen Kunststoffen.

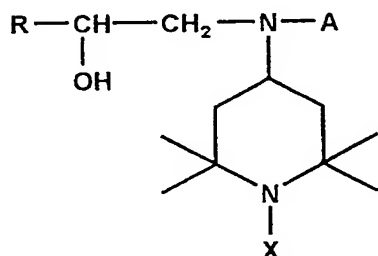
Hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate (siehe z. B. DE-OSS 44 06 444 195 47 878 und 196 33 218) werden als Vernetzer in der PUR-Chemie eingesetzt. In Abhängigkeit von den uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanat-Endgruppen (freie Gruppen), wie Isocyanat-, Hydroxyl- oder Aminogruppen – irreversibel oder reversibel blockierten Isocyanatgruppen – können abspaltfreie und abspaltarme, ökonomisch sowie ökologisch wertvolle PUR-Kunststoffe, PUR-Lacksysteme, insbesondere PUR-Pulverlacke, hergestellt werden. Sie haben sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Materialeigenschaften ein weites Einsatzfeld erschlossen.

Insbesondere die mit diesen hydroxyl- und uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanaten hergestellten PUR-Pulverlacke müssen gegen Abbau durch Sonneneinstrahlung stabilisiert werden. Als Stabilisatoren werden die bekannten UV-Stabilisatoren auf Benzotriazol-Basis (Tinuvin® 326) bzw. auf Basis stark sterisch gehinderter Amine (Tinuvin® 770) eingesetzt. Nachteilig bei den mit diesen UV-Stabilisatoren stabilisierten PUR-Pulverlacken ist die begrenzte Lebensdauer des UV-Stabilisators in den Pulverbeschichtungen, der mit der Zeit an die Oberfläche "auswandert" und dort "vernichtet" wird.

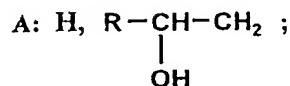
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate zur Verfügung zu stellen, die es ermöglichen, ohne Zusatz eines UV-Stabilisators permanent UV-stabilisierte PUR-Kunststoffe und PUR-Lacksysteme, bevorzugt PUR-Pulverlacke, mit hervorragender Wetter- und UV-Stabilität herzustellen.

Die Aufgabe konnte durch hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate gemäß den Ansprüchen gelöst werden.

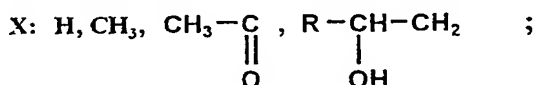
Gegenstand der Erfindung sind hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebauten HALS-Stabilisatoren auf Basis von aliphatischen und (cyclo)aliphatischen Diisocyanat-Uretdionen und TAD-OI-Verbindungen der folgenden Formel:



TAD-OI



R: H, Alkylrest mit 1–20 C-Atomen, Cycloalkylrest oder mit 1–3  $\text{CH}_3$ -Gruppen substituierter Cycloalkylrest;



wobei die Polyisocyanate mindestens 2 terminale Hydroxylgruppen und einen Schmelzbereich zwischen 60 und 140°C aufweisen, die Molmassen zwischen 1 000 und 15 000 liegen, der Gesamt-NCO-Gehalt 5 bis 20 Gew.-% und der freie NCO-Gehalt  $\leq 1$  Gew.-% beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der hydroxyl- und uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator im Lösemittel oder lösemittelfrei, diskontinuierlich im Reaktor, oder kontinuierlich mittels Intensivknetter, in einem Ein- oder Mehrwellenextruder, insbesondere im Zweiwellenextruder.

Die Umsetzung in Lösemittel erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 100°C, vorzugsweise zwischen 60 und 90°C. Die OH-Komponente, TAD-OI oder TAD-OI-Gemische und gegebenenfalls Diole und/oder Triol und/oder Kettenverlängerer, wird vorgelegt und das Uretdion so rasch wie möglich zugesetzt, ohne daß die Reaktionstemperatur die o.g. Grenzen überschreitet. Die Umsetzung ist nach 30 bis 150 Minuten beendet. Anschließend wird das Lösemittel entfernt. Dazu geeignet sind Abdampfschnecken, Filmextruder oder auch Sprühtrockner.

Geeignete Lösemittel sind Benzol, Toluol oder andere aromatische bzw. aliphatische Kohlenwasserstoffe, Essigester wie Ethyl- oder Butylacetat, auch Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder chlorierte aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe sowie beliebige Gemische dieser oder anderer inerte Lösemittel.

Die lösemittelfreie Synthese erfordert Temperaturen  $\geq 110$  bis 190°C. Überraschend war, daß für die Uretdion-Synthesen derart hohe Temperaturen zur Anwendung kommen können. Diese Temperaturen liegen bereits deutlich im Reaktionsbereich für Uretdione, so daß hohe freie Isocyanatgehalte resultieren können und damit unkontrollierte Reaktionsabläufe zu erwarten wären. Diese Tatsache war für die hydroxylgruppenhaltige Uretdion-Polyadditionsprodukt-Synthese

bedeutungsvoll, und um so überraschender war es, daß sie realisiert werden konnte. Als vorteilhaft erwiesen sich dabei die kurzen Reaktionszeiten von < 5 Minuten, vorzugsweise < 3 Minuten, insbesondere < 2 Minuten.

Weiterhin von prinzipieller Natur ist, daß die kurzzeitige thermische Belastung ausreicht, um die Reaktionspartner homogen zu mischen und dabei vollständig oder weitgehend umzusetzen. Anschließend wird entsprechend der Gleichgewichtseinstellung gezielt abgekühlt und, falls erforderlich, der Umsatz vervollständigt.

Die Umsetzungsprodukte werden dem Reaktionsknetter in getrennten Produktströmen zugeführt, wobei die Ausgangskomponenten bis auf 120°C, vorzugsweise bis 90°C, vorgewärmt werden können. Handelt es sich um mehr als zwei Produktströme, können diese auch gebündelt zudosiert werden. Die OH-Komponente sowie gegebenenfalls Katalysatoren und weitere übliche Lack-Zuschlagsstoffe wie Verlaufsmittel, Stabilisatoren können zu einem Produktstrom zusammengefaßt werden, ebenso die, die gegenüber Isocyanatgruppen inert sind: Katalysatoren sowie entsprechend obengenannte Lack-Zuschlagsstoffe.

Ebenfalls kann die Reihenfolge der Produktströme variabel gehandhabt werden sowie die Eintrittsstelle für die Produktströme unterschiedlich sein.

Zur Nachreaktion, Abkühlung, Zerkleinerung und Absackung werden bekannte Verfahren und Technologien angewandt.

Zur Beschleunigung der Polyadditionsreaktion können auch die in der PUR-Chemie üblichen Katalysatoren verwendet werden. Sie werden in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Reaktionskomponenten, eingesetzt. Als besonders geeignet erwiesen sich bisher Zinn-II- und -IV-Verbindungen. Genannt wird hier besonders Dibutylzinndilaurat (DBTL). Andere Katalysatoren sind jedoch nicht von vornherein als ungeeignet anzusehen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Uretdione werden aus Diisocyanaten nach bekannten Methoden erhalten, und prinzipiell sind alle bekannten Diisocyanate einsetzbar.

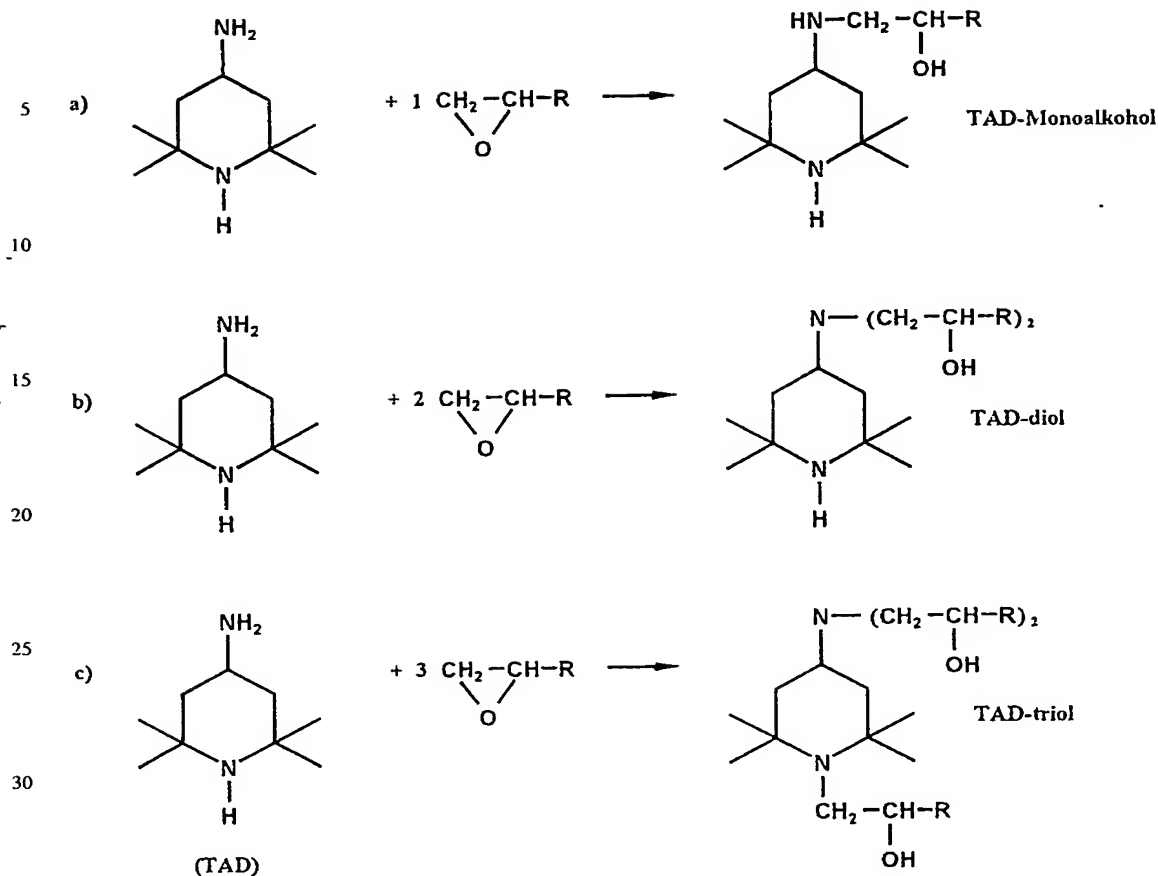
Bevorzugte Uretdione stammen jedoch aus den Diisocyanaten, ausgewählt aus der Gruppe Hexamethyldiisocyanat (HDI), 2-Methylpentamethyldiisocyanat-1.5 (DI 51), 2.2.4(2.4.4)-Trimethylhexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat (IPDI), wobei diese allein oder in Mischungen eingesetzt werden können.

Besonders bevorzugt wird das Uretdion des Isophorondiisocyanats verwendet.

Das isocyanuratsfreie Uretdion des Isophorondiisocyanats ist bei Raumtemperatur mit  $>10^6$  mPa · s hochviskos, bei 60°C liegt die Viskosität bei  $13 \cdot 10^3$  mPa · s und bei 80°C bei  $1,4 \cdot 10^3$  mPa · s. Der freie NCO-Gehalt liegt zwischen 16,8 und 18,5 Gew.-%, d. h., daß mehr oder minder hohe Anteile an Polyuretdion des IPDI im Reaktionsprodukt vorliegen müssen. Der Monomergehalt liegt bei 1 Gew.-%. Der Gesamt-NCO-Gehalt des Reaktionsproduktes nach dem Erhitzen auf 180–200°C beträgt 37,4–37,8 Gew.-%.

Während der Dimerisierung von aliphatischen Diisocyanaten mit an sich bekannten Verfahren und Katalysatoren bildet sich als Nebenprodukt Isocyanurat in unterschiedlichen Mengen, so daß die NCO-Funktionalität der eingesetzten isocyanurathaltigen Polyisocyanat-Uretdione > 2 bis 2,5 beträgt. Es war daher sehr überraschend, daß derartige isocyanurathaltige Polyisocyanat-Uretdione zur Synthese der erfindungsgemäßen hydroxyl- und uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit einer Funktionalität > 2 eingesetzt werden können, ohne daß Gelierung eintritt.

Als TAD-Komponente eignen sich z. B. 4-(2-Hydroxyethyl)-amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin, 4-(2-Hydroxypropyl)-amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin, 4-Bis(2-hydroxyethyl)-amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin, 4-Bis(2-hydroxypropyl)-amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin, 4-Bis(2-hydroxyethyl)-amino-1.2.2.6.6-pentamethylpiperidin, 4-Bis(2-hydroxyethyl)-amino-1-(2-hydroxyethyl)-2.2.6.6-tetramethylpiperidin. Im Prinzip kommen Verbindungen in Frage, die sich nach folgenden Reaktionsgleichungen herstellen lassen:



35 R: H, Alkylrest mit 1–20 C-Atomen, Cycloalkylrest, ggf. substituiert.

Als besonders geeignet haben sich als TAD-Diol das Reaktionsprodukt aus 1 mol TAD und 2 mol Ethylenoxid und als TAD-Triol das Reaktionsprodukt aus 1 mol TAD und 3 mol Ethylenoxid erwiesen.

Die Herstellung der TAD-Komponente erfolgt in einer 1-Stufenreaktion aus den Komponenten (TAD + Monoepoxid) bei 100 bis 130°C. Das 4-Amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin (TAD) wird nach dem in der DE-OS 28 07 172 beschriebenen Verfahren durch aminierende Hydrierung des aus Aceton und NH<sub>3</sub> hergestellten Triacetonamins hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Polyisocyanate können auch zusätzlich noch Dirole und/oder Triole und/oder lineare und/oder verzweigte Kettenverlängerer enthalten.

Die einsetzbaren Dirole sind alle die, die in der PUR-Chemie üblicherweise verwendet werden, besonders bevorzugt sind: Ethylenglykol (E), Triethylenglykol (TEG), Butandiol-1.4 (B), Pentandiol-1.5 (P), Hexandiol-1.6 (HD), 3-Methylpentandiol-1.5 (Pm), Neopentylglykol (N), 2.2.4(2.4.4)-Trimethylhexandiol (T) sowie Hydroxypivalinsäureopentylglykolester (Eg).

Als Triole kommen erfindungsgemäß Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Hexantriol-1.2.6, Butantriol-1.2.4, Tris-(β-Hydroxyethyl)-isocyanurat in Frage, wobei Trimethyloläthan, Trimethylolpropan (TMP) und Tris-Hydroxyethylisocyanurat (THEIC) bevorzugt eingesetzt werden.

Dirole und Triole werden allein oder in Mischungen verwendet.

Die erfindungsgemäßen Polyisocyanate enthalten vorteilhafterweise auch Kettenverlängerer mit einer Funktionalität  $V \geq 2$  bis  $\leq 6$ , insbesondere  $\geq 2$  bis  $\leq 4$  in Form von linearen und/oder verzweigten hydroxylgruppenhaltigen Polyestern und/oder Polycaprolactonen mit einer Molmasse zwischen 180 und 2 000, vorzugsweise zwischen 230 und 1 500, sowie Hydroxylzahlen zwischen 900 und 50 mg KOH/g, vorzugsweise zwischen 700 und 100 mg KOH/g. Sie werden hergestellt z. B. durch Kondensation von Polyolen oder Diolen und Dicarbonsäuren.

Bevorzugt werden als Kettenverlängerer lineare hydroxylgruppenhaltige Polycaprolactone mit einer Molmasse zwischen 180 und 2 000 und einer Hydroxylzahl zwischen 625 und 50 mg KOH/g eingesetzt.

Außerdem werden bevorzugt als Kettenverlängerer verzweigte Polyester oder Polycaprolactone mit einer Funktionalität  $\geq 3$ , mit einer Molmasse zwischen 210 und 2 000 und einer Hydroxylzahl zwischen 900 und 100 mg KOH/g eingesetzt.

Zur Herstellung der Kettenverlängerer werden bevorzugt die obengenannten Polyole und/oder Dirole, ergänzt durch 2-Methylpropan-1,3-diol, Diethylenglykol, Dodecandiol-1.12 sowie trans- und cis-Cyclohexandimethanol (CHDM), eingesetzt.

Zu den bevorzugten Dicarbonsäuren zählen aliphatische, ggf. alkyverzweigt, wie Bernstein-, Adipin- (As), Kork-, Azelain- und Sebacinsäure, 2.2.4(2.4.4)-Trimethyladipinsäure, weiterhin werden auch Lactone und Hydroxycarbonsäuren wie ε-Caprolacton und Hydroxycapronsäure dazugezählt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hydroxylgruppenhaltigen Reaktionsprodukte – TAD-OL, Dirole, Triole oder Kettenverlängerer – werden so umgesetzt, daß TAD-OL oder TAD-OL-Gemische allein oder in Kombination mit Diolen und/

oder Triolen und/oder Kettenverlängerern verwendet werden, wobei die Mischungen mindestens 0,5 mol TAD-OI enthalten müssen.

Bei den erfindungsgemäßen hydroxyl- und uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanaten mit eingebautem HALS-Stabilisator handelt es sich im allgemeinen um Polyadditionsverbindungen mit einer Molmasse zwischen 1 000 und 15 000, vorzugsweise zwischen 1 500 und 10 000, einem Gesamt-NCO-Gehalt von 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 15 Gew.-%, und einem freien NCO-Gehalt von  $\leq 1$  Gew.-%, einem Schmelzbereich von 60 bis 140°C, vorzugsweise  $\geq 70$  bis  $\leq 120$ °C. Die erfinderischen Polyisocyanate enthalten 2 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 45 Gew.-%, TAD-OI.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der hydroxyl- und uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator zur Herstellung von permanent UV-stabilisierten Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere in Kombination mit hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und den in der PUR-Chemie üblichen Zuschlagsstoffen zur Herstellung von abspaltfreien, transparenten und pigmentierten PUR-Pulverlacken. Diese zeichnen sich durch sehr gute Reaktivität und permanenten UV-Schutz aus und sind damit ökonomisch wie ökologisch bedeutungsvoll.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind abspaltfreie PUR-Pulverlacke mit eingebautem HALS-Stabilisator, welche die erfindungsgemäßen Polyisocyanate in Kombination mit hydroxylgruppenhaltigen Polymeren enthalten. Als Reaktionspartner für PUR-Pulverlacke kommen Verbindungen in Frage, welche solche funktionellen Gruppen tragen, die sich mit Isocyanatgruppen während des Härtungsprozesses in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit umsetzen, z. B. Hydroxyl-, Carboxyl-, Mercapto-, Amino-, Urethan-, (Thio)Harnstoffgruppen. Als Polymere können Polymerisate, Polykondensate und Polyadditionsverbindungen eingesetzt werden.

Grundsätzlich kann jedes Polymer verwendet werden, welches mehr als zwei OH-Gruppen enthält und bei mindestens 70°C schmilzt. Es sind dies Polyetherpolyole, Polyesteramidpolyole, Polyurethanpolyole, hydroxylierte Acrylatharze usw., deren OH-Gruppen für die Vernetzung mit den erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanaten bestimmt sind. Besonders bevorzugt sind unter den zahlreichen Möglichkeiten für Hydroxylgruppen tragende Polymere im Rahmen der Erfindung Polyesterpolyole. Die besonders bevorzugt eingesetzten hydroxylgruppenhaltigen Polyester haben eine OH-Funktionalität von  $> 2$ , eine OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g, vorzugsweise 30 bis 150 mg KOH/g, eine Viskosität bei 160°C von  $< 60\,000$  mPa · s, vorzugsweise von  $< 40\,000$  mPa · s, und einen Schmelzpunkt von  $> 70$  bis  $\leq 120$ °C, vorzugsweise 75 bis 100°C, aufzuweisen.

Solche Polyester können auf an sich bekannte Weise durch Kondensation in einer Inertgasatmosphäre bei Temperaturen von 100 bis 260°C, vorzugsweise 130 bis 220°C, in der Schmelze oder in azeotroper Fahrweise gewonnen werden, wie es in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Bd. 14/2, S. 1–5, 21–23, 40–44, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 oder bei C. R. Martens, Alkyd Resins, 51–59, Reinhold Plastics Appl. Series, Reinhold Publishing Comp., New York, und in den DE-OSS 19 57 483, 25 42 191, 30 04 876 und 31 43 060 beschrieben wird.

Das Mischungsverhältnis der hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten wird in der Regel so gewählt, daß auf eine OH-Gruppe 0,5–1,2, bevorzugt 0,8–1,1, ganz bevorzugt 1,0 NCO-Gruppe kommt.

Um die Geliergeschwindigkeit der hitzhärtbaren Pulverlacke zu erhöhen, kann man Katalysatoren zusetzen. Als Katalysatoren verwendet man Organozinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat (DBTL), Sn(II)-octoat, Dibutylzinmaleat usw. Die Menge an zugesetztem Katalysator beträgt 0,1–5 Gew.-T. auf 100 Gew.-T. des Hydroxylgruppen tragenden Polyesters.

Die Isocyanatkomponente wird für die Herstellung von PUR-Pulverlacken mit dem geeigneten hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und ggf. Katalysatoren sowie Pigmenten und üblichen Hilfsmitteln wie Füllstoffen und Verlaufsmitteln, z. B. Siliconöl, Acrylatharzen, gemischt und in der Schmelze homogenisiert. Dies kann in geeigneten Aggregaten, z. B. beheizbaren Knetern, vorzugsweise jedoch durch Extrudieren, erfolgen, wobei Temperaturobergrenzen von 130 bis 140°C nicht überschritten werden sollten. Die extrudierte Masse wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur und nach geeigneter Zerkleinerung zum sprühfertigen Pulver vermahlen. Das Auftragen des sprühfertigen Pulvers auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, wie elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern, elektrostatisches Wirbelsintern, erfolgen. Nach dem Pulverauftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 60 bis 4 Minuten auf eine Temperatur von 150 bis 220°C, vorzugsweise 30 bis 6 Minuten bei 160 bis 200°C, erhitzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von PUR-Lacksystemen, insbesondere PUR-Pulverlacken in Kombination mit bekannten blockierungsmittelfreien und -haltigen Polyisocyanaten wie VESTAGON BF 1540, EP-BF 1300, B 1065, B 1400, B 1401, B 1530, EP-B 1360, EP-B 1613, VESTANAT B 1358 und B 1370 sowie CRELAN UI und DESMODUR BL 3175. Bei diesen erfindungsgemäßen PUR-Lacksystemen, insbesondere PUR-Pulverlacken, besteht die NCO-Komponente aus 10–90 Gew.-T., vorzugsweise 20–50 Gew.-T., der erfindungsgemäßen Polyisocyanate und aus 90–10 Gew.-T., vorzugsweise 50–20 Gew.-T. anderen bekannte, blockierungsmittelfreien und -haltigen Polyisocyanaten.

Die mit diesen Kombinationen hergestellten Lacksysteme, insbesondere PUR-Pulverlacke, zeichnen sich durch eine gute Beständigkeit gegenüber Wetter- und UV-Einflüssen aus.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate in thermoplastischen Kunststoffen, die funktionelle Restgruppen wie Hydroxyl-, Amino-, Thiogruppen enthalten und befähigt sind, mit Isocyanat- und/oder Uretdiongruppen unter einer Polyadditionsreaktion zu reagieren, und dadurch eine permanente UV-Stabilisierung erreichen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Die verwendeten Abkürzungen sind in der Beschreibung an den entsprechenden Stellen erklärt.

## A. Herstellung der erfindungsgemäßen hydroxyl- und uretidiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator

## A.I. Herstellung der TAD-Komponente

## A.I.1 Herstellung von 4-Bis(2-hydroxyethyl)-amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin (TAD-2 EO)

780 Gew.-T. 4-Amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin (TAD) wurden in einem 2-l-Stahlautoklaven unter Stickstoffatmosphäre bei 100–120°C langsam mit 484 Gew.-T. Ethylenoxid (EO) versetzt. Der Druck stieg dabei maximal auf 7 bar. Nach beendeter Reaktion wurde entspannt und fraktioniert destilliert.

Man erhielt 203 Gew.-T. 4-(2-Hydroxyethyl)-amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin (TAD-1 EO) mit einem Siedepunkt von 120–145°C/0,27 mbar und als Hauptfraktion 798 Gew.-T. 4-Bis(2-hydroxyethyl)-amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin (TAD-2 EO) mit einem Siedepunkt von 170 bis 173°C/0,20 mbar.

## A.I.2 Herstellung von 4-Bis(2-hydroxypropyl)-amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin (TAD-2 PO)

In Analogie zur Herstellung von TAD-2 EO wurde TAD-2 PO hergestellt, wobei anstelle von Ethylenoxid Propylenoxid (PO) eingesetzt wurde. Das danach erhaltene TAD-2 PO hatte einen Schmelzpunkt von 97–102°C und eine Basenzahl von 410 mg KOH/g.

## A.I.3 Herstellung von 4-Bis(2-hydroxyethyl)-amino-1-hydroxyethyl-2.2.6.6-tetramethylpiperidin (TAD-3 EO)

780 Gew.-T. TAD und 700 Gew.-T. Ethylenoxid wurden in Analogie zu Beispiel 1 umgesetzt. Das danach erhaltene TAD-3 EO hatte eine Basenzahl von 385 mg KOH/g.

## A.I.4 Herstellung von 4-(2-Hydroxypropyl)-amino-2.2.6.6-tetramethylpiperidin (TAD-1 PO)

312 Gew.-T. TAD und 116 Gew.-T. Propylenoxid wurden bei 40°C so lange erhitzt, bis kein PO mehr nachgewiesen werden konnte. Das Reaktionsprodukt wurde ohne weitere Reinigung zur Kettenverlängerung eingesetzt. Die Basenzahl lag bei 538 mg KOH/g.

## A.II Polyol-Kettenverlängerer

## Allgemeine Herstellungsvorschrift

Die Ausgangskomponenten – vgl. Tabelle 1 – werden in einen Reaktor gegeben und mit Hilfe eines Ölbad auf  $\approx 140^\circ\text{C}$  erhitzt. Nachdem die Stoffe zum größten Teil geschmolzen sind, werden 0,1 Gew.-% Di-n-butylzinnoxid als Katalysator zugesetzt. Die erste Wasserabspaltung tritt bei 150 bis 160°C auf. Innerhalb von 2 bis 3 Stunden wird die Temperatur auf 180 bis 190°C erhöht und die Veresterung während weiteren 8 bis 10 Stunden zu Ende gebracht. Während der gesamten Reaktionszeit wird das Sumpfprodukt gerührt und ein schwacher Stickstoffstrom durch das Reaktionsprodukt geleitet. Die Säurezahl der Polyester lag stets  $< 2$  mg KOH/g.

Tabelle 1

Polyol-Kettenverlängerer (Funktionalität: F = 2)				
Bezeichnung in den Beispielen	Ausgangskomponenten in mol		Kenndaten	
	Adipinsäure	Neopentylglykol	OH-Zahl	Viskosität
			[mg KOH/g]	25 °C [mPa·s]
K2E	1	2	335 ± 15	ca. 1.500
K2L	Polycaprolactone Fa. Interox - Capa® 200		216	Schmelzbereich 18 - 23 °C
Polyol-Kettenverlängerer (Funktionalität: F ≥ 3)				
K3L1	Polycaprolactone Fa. Interox - Capa® 305		305 - 320	1.350
K3L2	Polycaprolactone Fa. Interox - Capa® 316		210 - 220	2.300

## A.III Hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator

## Allgemeine Herstellungsvorschriften

## A.III.1 Aus Lösemittel

Die Polyolkomponente – vgl. Tabellen 2 bis 4 – und der Katalysator (0,03–0,5 Gew.-% DBTL) werden, gelöst im Lösemittel, im Reaktor vorgelegt. Unter starkem Rühren und Inertgasatmosphäre wird die berechnete Menge Uretidion, gelöst im Lösemittel, so schnell zugesetzt, daß die Reaktionstemperatur 100°C nicht übersteigt. Die Umsetzung wird mittels titrimetrischer NCO-Bestimmung kontrolliert und ist nach 1 bis 3 Stunden beendet. Danach wird das Lösemittel entfernt, das Produkt abgekühlt und ggf. zerkleinert.

## A.III.2 Lösemittelfrei

In die Einzugsgehäuse eines Doppelschneckenextruders wurde das Uretidion mit einer Temperatur von 60 bis 110°C eingespeist, wobei gleichzeitig die Polyolkomponente – vgl. Tabellen 2 bis 4 – mit einer Temperatur von 25 bis 110°C zudosiert wurde. Das Uretidion bzw. die Polyolkomponente enthielt ggf. die erforderliche Katalysatormenge – 0,03 bis 0,5 Gew.-% DBTL – und ggf. 1 bis 10 Gew.-% Verlaufsmittel, jeweils bezogen auf das Endprodukt.

Der eingesetzte Extruder setzt sich aus zehn Gehäusen zusammen, davon fünf Heizzonen. Die Temperaturen der Heizzonen liegen in einem großen Bereich – zwischen 50 und 190°C – und können einzeln gesteuert werden. Alle Temperaturen sind Soll-Temperaturen, die Regelung in den Gehäusen erfolgt durch elektrische Heizung und pneumatische Kühlung. Das Düsenelement wird mittels Ölthermostat beheizt. Die Drehzahl der Doppelschnecke, aufgebaut mit Förderelementen, liegt zwischen 50 und 380 Upm.

Das Reaktionsprodukt, das von 10 bis 130 kg/h anfällt, wird entweder abgekühlt, anschließend zerkleinert oder formiert und abgesackt oder bereits die Schmelze formiert, abgekühlt und abgesackt.

Die physikalischen und chemischen Kenndaten der erfinderschen Verfahrensprodukte sowie die molaren Zusammensetzungen sind in den Tabellen 2 bis 4 zusammengefaßt.

Die nach bekannten Verfahren hergestellten Uretidione hatten folgende Kenndaten:

# DE 198 04 980 A 1

IPDI-Urettdion

NCO-frei

16,8 bis 18,5 Gew.-%

NCO-gesamt

37,4 bis 37,8 Gew.-%

5

DI 51 Urettdion

NCO-frei

20,1 bis 21,2 Gew.-%

NCO-gesamt

43,7 bis 44,9 Gew.-%

10

HDI-Urettdion

NCO-frei

20,9 bis 22,1 Gew.-%

(DESMODUR® N 3400)

NCO-gesamt

35,6 bis 36,6 Gew.-%

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle 2: Hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator

Bei- spiel A III	Zusammensetzung in mol					chemische und physikalische Kenndaten		
	Uretdion	TAD- triol (3 EO)	TAD- diol	Diol	TMP	NCO-Gehalt [Gew.-%]	Schmelz- bereich [°C]	Glasumwandlungs- temperatur [°C]
	IPDI					frei	gesamt	
1	3	1	1 EO 3	-	-	0	6,6	98-101 60-81
2	3	1	2 EO 3	-	-	0	6,4	99-104 63-87
3	3	1	2 PO 3	-	-	0	6,2	100-105 62-86
4	3	1	1 EO 0,6 2 EO 2,4	-	-	0	6,4	95-98 59-75
5	5	1	1 PO 5	-	-	0	9,3	113-117 76-93
6	5	1	2 EO 5	-	-	0	8,8	119-122 80-97
7	7	1	2 EO 7	-	-	0	10,1	133-137 105-122
8	3	1	2 EO 0,5	E 2,5	-	0	7,4	96-99 59-74
9	3	1	2 EO 2	P 1	-	0	6,9	105-108 60-79
10	5	1	2 EO 1	P 4	-	0	10,0	115-118 91-104
11	7	1	2 PO 2	T 5	-	0	10,8	127-130 101-114
12	3	0,5	2 EO 2	P 1	0,5	0	7,3	107-110 59-77

Tabelle 3: Hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator

Bei- spiel A III	Zusammensetzung in mol					chemische und physikalische Kenndaten		
	Uretidion	TAD- triol (3 EO)	TAD- diole	Diole	Kettenver- längerer	NCO-Gehalt [Gew.-%]	Schmelz- bereich [°C]	Glasumwandlungs- temperatur [°C]
						frei		
	IPDI				F = 2	gesamt		
1	3	1	-	-	K2E 3	0	5,9	95-98
2	3	1	-	B 2	K2E 1	0	7,2	93-98
3	3	1	2EO 2	-	K2L 1	0	5,8	81-84
4	5	1	-	P 4	K2E 1	0	9,1	86-89
5	7	1	-	B 3	K2E 4	0	10,4	98-101
6	7	1	2EO 3	-	K2L 4	0	8,3	72-75
7	7	1	1PO 2	Eg 1	K2L 4	0	8,5	77-80
8	9	1	-	B 6	K2L 1	0	10,7	89-92
9	9	1	2EO 2	P 4	K2E 3	0	10,9	91-94
								47-65

Tabelle 4: Hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebautem HALS-Stabilisator

Bei- spiel A III	Zusammensetzung in mol					chemische und physikalische Kenndaten			
	Uretdion	TAD- diole	Triol/ Diol(e)	Kettenverlängerer		NCO-Gehalt [Gew.-%]	Schmelz- bereich [°C]	Glasumwandlungs- temperatur [°C]	
	IPDI			F = 2	F = ≥ 3				
1	2	1EO 0,5	B 2,5	-	-	0	7,7	111-115	58-90
2	4	2EO 2	P 3	-	-	0	11,3	117-122	63-95
3	5	2PO 3	E 3	-	-	0	11,4	121-124	67-91
4	4	2EO 2	B 2	K2E 1	-	0	10,6	89-93	41-60
5	6	2EO 3	P 3	K2L 2	-	0	9,5	81-86	43-59
6	7	2EO 2	P 4	K2E 2	-	0	11,8	99-102	44-67
7	7	2EO 3	P 2	K2E 3	-	0	11,0	97-100	48-67
8	7	2EO 4	-	K2E 4	-	0	10,3	87-90	37-61
9	7	2EO 6	-	K2E 2	-	0	10,6	103-106	43-77
10	9	2EO 6	B 1	K2L 3	-	0	9,9	95-97	43-63
11	5	2EO 2	TMP 1 P 3	-	-	0	9,0	95-100	49-68

Tabelle 4: Fortsetzung

Bei- spiel A III	Zusammensetzung in mol				chemische und physikalische Kenndaten		
	Uretidion	TAD- diole	Triol/ Diol(e)	Kettenverlängerer	NCO-Gehalt [Gew.-%]	Schmelz- bereich [°C]	Glasumwandlungs- temperatur [°C]
	IPDI			F = 2      F = ≥ 3	frei	gesamt	
12	5	1EO 4	TMP 1 P 4	-	0	10,1	93-96 45-71
13	5	2EO 2	TMP 1 P 2	K2L 1	0	8,7	79-85 33-51
14	5	1EO 2	B 3	-	0	8,9	71-75 29-48
15	6	2EO 3	T 3	-	0	9,3	80-83 34-60
16	6	2PO 2	E 3	K2E 1	0	9,2	73-77 32-51
17	6	2EO 3	B 3	-	0	7,9	75-78 30-52
	IPDI/DI 51						
18	- 3	2EO 4	-	-	0	9,1	92-95 41-65
19	1 4	2EO 2	B 3	K2E 1	0	11,5	81-84 24-51
	IPDI/HDI						
20	- 3	2PO 3	-	K2E 1	0	6,7	70-73 29-51
21	3 1	2EO 2	P 2	K2E 1	0	9,8	75-78 31-53

B. Polyester

Die folgende Tabelle 5 enthält Beispiele über die zur Formulierung von PUR-Pulverlacken am Markt erhältlichen Polyester.

Tabelle 5:

Beispiel B	Hersteller Land	Bezeichnung	Chemische und physikalische Kenndaten				
			OH-Zahl [mg KOH/g]	Säurezahl [mg KOH/g]	Schmelz- bereich [°C]	Glasumwandlungs- temperatur [°C]	Viskosität bei 160 °C [mPa·s]
1	Hoechst AG Italien	ALFTALAT AN 739	55 - 60	2 - 4	82 - 90	> 50	24-29 000
2	DSM Niederlande	URALAC P 1460	38 - 41	4 - 4,5	70 - 75	50	40 000

## C. Polyurethan-Pulverlacke

## Allgemeine Herstellungsvorschrift

- 5 Die zerkleinerten Produkte – ureidiongruppenhaltige Polyisocyanate (Vernetzer), Polyester, Verlaufsmittel-, ggf. Katalysator-Masterbatch – werden ggf. mit dem Weißpigment in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder bis maximal 130°C homogenisiert. Nach dem Erkalten wird das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftmühle auf eine Korngröße < 100 µm gemahlen. Das so hergestellte Pulver wird mit einer elektrostatischen Pulverspritzanlage bei 60 kV auf entfettete, ggf. vorbehandelte, Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank bei Temperaturen zwischen 180 und 200°C eingebrannt.

## Verlaufsmittel-Materbatch

- 15 Es werden 10 Gew.-% des Verlaufsmittels – ein handelsübliches Copolymer von Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat – in dem entsprechenden Polyester in der Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

## Katalysator-Masterbatch

- 20 Es werden 5 Gew.-% des Katalysators – DBTL – in dem entsprechenden Polyester in der Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

Die Abkürzungen in der folgenden Tabelle 6 bedeuten:

SD: Schichtdicke in µm

ET: Tiefung nach Erichsen in mm (DIN 53 156)

GS: Gitterschnittprüfung (DIN 53 151)

- 25 GG 60 ° & : Messung des Glanzes nach Gardner (ASTM-D5233)

Imp.rev.: Impact reverse in g · m.

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 6: Pigmentierte Polyurethan-Pulverlacke

Rezeptur	1	2	3	4	5	6 <sup>o)</sup>	7	8 <sup>ox)</sup>	9	10	11 <sup>*)</sup>	12
Vernetzer gem. A III	39,7	31,8	23,0	37,6	29,5	25,0	22,4	18,7	21,6	29,1	29,1	24,0
Tabelle 2 Beispiel ( )	1	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tabelle 3 Beispiel ( )	-	-	-	2	-	5	5	5	9	-	-	-
Tabelle 4 Beispiel ( )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	4	5
Polyester gem. B 1	60,3	68,2	-	62,4	70,5	25,0	-	-	-	70,9	70,9	-
Polyester gem. B 2	-	-	77,0	-	-	-	77,6	81,3	78,4	-	-	76,0
Bemerkungen	Alle Formulierungen enthalten 40 Gew.-% TiO <sub>2</sub> (Weißpigment) sowie je 0,5 Gew.-% Verlaufsmittel und Benzoin; das OH/NCO-Verhältnis beträgt 1 : 1; o) 1 : 0,8; x) 0,1 Gew.-% DBTL											
Lackdaten												
SD	65-80	70-90	68-87	70-83	65-79	60-70	75-90	68-79	59-71	67-80	59-73	55-70
GG 60 °	87/89	88	88/89	89	90	90	86/88	88/89	87/89	89	87/89	87/89
GS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ET	9,3/10	9,0/9,9	9,1/9,7	9,5/10	> 10	> 10	> 10	> 10	9,7/10	9,4/10	8,9/9,9	> 10
Imp. rev.	691,2	576	576	806,4	> 944,6	806,4	> 944,6	> 944,6	691,2	691,2	576	806,4
Bemerkungen	Härtungsbedingungen: 200 °C/8 - 15', 180 °C/15-20'											

Tabelle 6: Fortsetzung

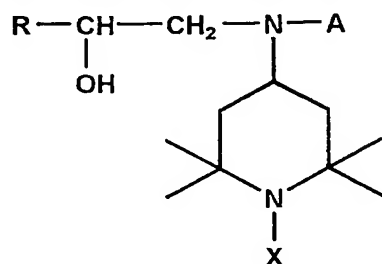
Rezeptur	13	14	15	16 <sup>(a)</sup>	17	18 <sup>(b)</sup>	19	20	21	22	23	24
Vernetzer gem. A III	28,3	21,4	29,1	24,7	22,9	19,2	31,8	24,4	32,1	24,6	27,4	30,7
Tabelle 2 Beispiel ()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tabelle 3 Beispiel ()	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tabelle 4 Beispiel ()	7	7	9	9	12	12	15	15	16	16	19	21
Polyester gem. B 1	71,7	-	70,9	75,3	-	-	68,2	-	67,9	-	72,6	69,3
Polyester gem. B 2	-	78,6	-	-	77,1	80,8	-	75,6	-	75,4	-	-
Bemerkungen	Alle Formulierungen enthalten 40 Gew.-% TiO <sub>2</sub> (Weißpigment) sowie je 0,5 Gew.-% Verlaufsmittel und Benzoin; das OH/NCO-Verhältnis beträgt 1 : 1; o) 1 : 0,8; x) 0,1 Gew.-% DBTL											
Lackdaten												
SD	60-70	65-83	57-73	67-80	77-93	60-74	61-76	71-85	60-70	58-74	75-91	59-73
GG 60 °C	88/90	87/89	89	90	90	88/89	89	90	88/89	87/89	86/89	86/88
GS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ET	9,1/9,8	9,8	9,7/10	8,7/9,5	9,7/10	9,3/9,9	9,5/10	9,4/10	10	9,5/10	8,7/9,6	8,9/9,5
Imp. rev.	576	806,4	806,4	460,4	691,2	806,4	806,4	> 944,6	691,2	806,4	576	691,2
Bemerkungen	Härtungsbedingungen: 200 °C/8 - 15', 180 °C/15-20'											

## Patentansprüche

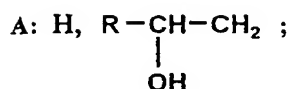
- Hydroxyl- und uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebauten HALS-Stabilisatoren auf Basis von ali-



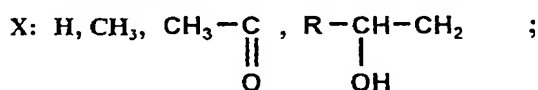
phatischen und (cyclo)aliphatischen Diisocyanat-Uretdionen und TAD-OI-Verbindungen der folgenden Formel:



TAD-OI



R: H, Alkylrest mit 1–20 C-Atomen, Cycloalkylrest oder mit 1–3  $\text{CH}_3$ -Gruppen substituierter Cycloalkylrest;

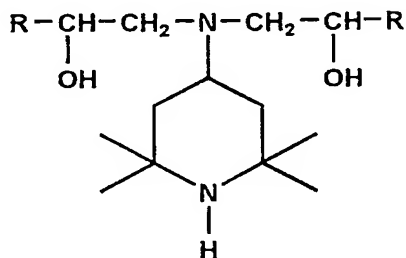


wobei die Polyisocyanate mindestens 2 terminale Hydroxylgruppen und einen Schmelzbereich zwischen 60 und 140°C aufweisen, die Molmassen zwischen 1 000 und 15 000 liegen, der Gesamt-NCO-Gehalt 5 bis 20 Gew.-% und der freie NCO-Gehalt  $\leq 1$  Gew.-% beträgt.

2. Polyisocyanate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Molmassen zwischen 1 500 und 10 000 liegen, der Gesamt-NCO-Gehalt 8 bis 15 Gew.-% und der freie NCO-Gehalt  $\leq 0,5$  Gew.-% beträgt, und diese einen Schmelzbereich zwischen 70 und 120°C aufweisen.

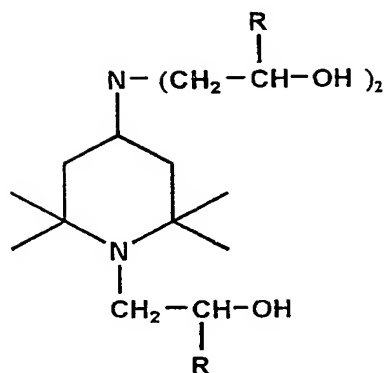
3. Polyisocyanate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Uretdionen der Diisocyanate Hexamethyldiisocyanat-1.6, 2-Methylpentamethyldiisocyanat-1.5, 2.2.4(2.4.4)-Trimethylhexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat allein oder in Mischungen basieren.

4. Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf folgenden TAD-OI-Komponenten basieren:



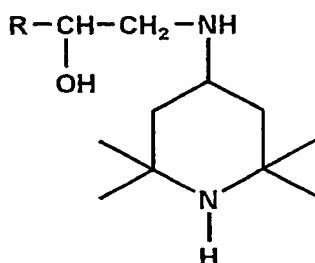
R: H,  $\text{CH}_3$ .

5. Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf folgenden TAD-OI-Komponenten basieren:



**R: H, CH<sub>3</sub>.**

6. Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf folgenden TAD-OI-Komponenten basieren:



**R: H, CH<sub>3</sub>.**

7. Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Diole und/oder Triole und/oder lineare und/oder verzweigte Kettenverlängerer mit einer Funktionalität  $\geq 2$  bis  $\leq 6$  enthalten.

8. Polyisocyanate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Diole Ethylenglykol, Triethylenglykol, Butandiol-1.4, Pentandiol-1.5, Hexandiol-1.6, 3-Methylpentandiol-1.5, Neopentylglykol, 2.2.4(2.4.4)-Trimethylhexandiol (Isomerengemisch) oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester allein oder in Mischungen enthalten sind.

9. Polyisocyanate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Triole Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Hexantriol-1.2.6, Butantriol-1.2.4 oder Tris-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-isocyanurat allein oder in Mischungen enthalten sind.

10. Polyisocyanate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Kettenverlängerer lineare und/oder verzweigte hydroxylgruppenhaltige Polyester und/oder Polycaprolactone mit einer Molmasse zwischen 180 und 2 000 und einer Hydroxylzahl zwischen 900 und 50 mg KOH/g enthalten sind.

11. Polyisocyanate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Kettenverlängerer lineare hydroxylgruppenhaltige Polyester oder Polycaprolactone mit einer Molmasse zwischen 180 und 2 000 und einer Hydroxylzahl zwischen 625 und 50 mg KOH/g enthalten sind.

12. Polyisocyanate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Kettenverlängerer verzweigte Polyester oder Polycaprolactone mit einer Funktionalität  $\geq 3$ , mit einer Molmasse zwischen 210 und 2 000 und einer Hydroxylzahl zwischen 900 und 100 mg KOH/g enthalten sind.

13. Polyisocyanate nach Anspruch 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxylgruppenhaltigen Polyester oder Polycaprolactone aufgebaut sind aus mindestens je einem Monomeren, ausgewählt aus Ethylenglykol, Butandiol-1.4, Pentandiol-1.5, Hexandiol-1.6, 3-Methylpentandiol-1.5, 2.2.4(2.4.4)-Trimethylhexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Methylpropandiol, 2.2-Dimethylpropandiol, Diethylenglykol, Dodecandiol-1.12, trans- und/oder cis-Cyclohexandimethanol und mindestens je einem Monomeren, ausgewählt aus Bernstein-, Adipin-, Kork-, Azelain-, Sebacinsäure, 2.2.4(2.4.4)-Trimethyladipinsäure (Isomerengemisch),  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycapronsäure.

14. Polyisocyanate nach Anspruch 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenverlängerer neben den herkömmlichen Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen mindestens ein Mol Polyol, ausgewählt aus der Gruppe Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trishydroxyethylisocyanurat oder Pentaerythrit, enthalten.

15. Polyisocyanate nach Anspruch 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Kettenverlängerer auf Basis von  $\epsilon$ -Caprolacton und/oder Hydroxycapronsäure enthalten sind.

16. Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie TAD-Monoalkohol, TAD-Diol und TAD-Triol allein oder als Mischung enthalten.

17. Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 0,5 mol TAD-OL in Kombination mit Diolen und/oder Triolen und/oder linearen und/oder verzweigten Kettenverlängerern enthalten.
18. Verfahren zur Herstellung der hydroxyl- und uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Lösemitteln oder lösemittelfrei, diskontinuierlich im Reaktor oder kontinuierlich mittels Intensivknetter, hergestellt werden. 5
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung im Lösemittel bei 50 bis 100°C erfolgt und dieses nach erfolgter Reaktion entfernt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung lösemittelfrei im Intensivknetter bei Temperaturen von 110 bis 190°C erfolgt.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung im Zweiwellenextruder erfolgt. 10
22. Verfahren nach Anspruch 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung Katalysatoren in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Ausgangsstoffe, eingesetzt werden.
23. Verfahren nach Anspruch 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator organische Zinnverbindungen eingesetzt werden.
24. Verfahren nach Anspruch 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß 0,03 bis 0,5 Gew.-% Katalysatoren eingesetzt werden. 15
25. Verwendung der Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 17 in Kombination mit hydroxylgruppenhaltigen Polymeren zur Herstellung von PUR-Kunststoffen und PUR-Lacksystemen.
26. Verwendung der Polyisocyanate nach Anspruch 25 zur Herstellung von abspaltfreien transparenten oder pigmentierten Polyurethan-Pulverlacken. 20
27. Abspaltfreie transparente oder pigmentierte Polyurethan-Pulverlacke, dadurch gekennzeichnet, daß sie blockierungsmittelfreie Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 17 in Kombination mit hydroxylgruppenhaltigen Polymeren sowie weiteren Zuschlags- und Hilfsstoffen enthalten.
28. Polyurethan-Pulverlacke nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß ein OH/NCO-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1,2, vorzugsweise von 1 : 0,8 bis 1,1, insbesondere von 1 : 1 zugrunde liegt. 25
29. Polyurethan-Pulverlacke nach den Ansprüchen 27 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die PUR-Pulverlacke 0,03 bis 0,5 Gew.-% Katalysatoren, unter Einbeziehung der bereits enthaltenen Katalysatormenge aus den hydroxyl- und uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanaten, enthalten.
30. Polyurethan-Pulverlacke nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß diese organische Zinnverbindungen als Katalysatoren enthalten. 30
31. Polyurethan-Pulverlacke nach Anspruch 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß diese hydroxylgruppenhaltige Polyester mit einer Funktionalität größer 2, einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g, einer Viskosität (bei 160°C) kleiner 60 000 mPa · s und einem Schmelzpunkt  $\geq 70^{\circ}\text{C}$  und  $\leq 120^{\circ}\text{C}$  enthalten.
32. Polyurethan-Pulverlacke nach Anspruch 27 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 10 bis 90 Gew.-% T. andere abspaltfreie Polyisocyanate enthalten. 35
33. Polyurethan-Pulverlacke nach Anspruch 27 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 10 bis 90 Gew.-% T. andere blockierungsmittelhaltige Polyisocyanate enthalten.
34. Verwendung der Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 17, in Kombination mit hydroxylgruppenhaltigen Polymeren zur Herstellung von 1-K-Einbrennlacksystemen.
35. Verwendung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich 10 bis 90 Gew.-% T. andere blockierte Polyisocyanate im Lacklösemittel enthalten sind. 40
36. Verwendung der Polyisocyanate nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie thermoplastischen Kunststoffen zugesetzt werden, die aufgrund ihrer funktionellen Gruppen zur Polyadditionsreaktion mit Isocyanat- und/oder Uretdiongruppen befähigt sind.
37. Verwendung nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß sie Aminoplasten oder Polyamiden zugesetzt werden. 45

50

55

60

65

- Leerseite -